

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-357859

(43)Date of publication of application : 26.12.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 2000-177541

(71)Applicant : RIKEN CORP

(22)Date of filing : 13.06.2000

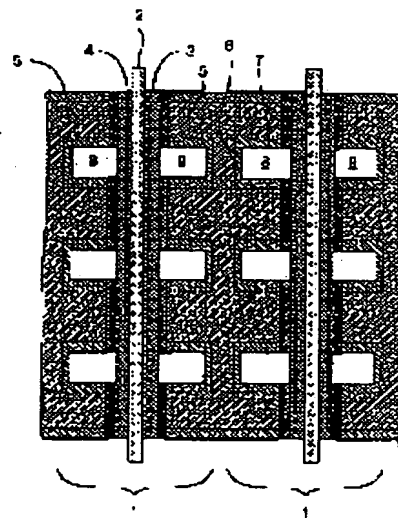
(72)Inventor : KŌ KORETOMO  
KUNIMOTO AKIRA

## (54) SEPARATOR FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a metallic fuel cell having excellent corrosion resistance.

SOLUTION: This separator is formed of metal base material and has a contact surface to an electrode or a collector, and a reaction gas vent slot. A conductive film containing a metal, an oxide, a nitride, a carbide or carbon as a main constituent is formed on the contact surface. The structure or the function of the conductive film is continuously changed between the contact interface with the metal base material and the contact interface with the electrode or the collector.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-357859

(P2001-357859A)

(43)公開日 平成13年12月26日(2001. 12. 26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 8/02

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

キーワード(参考)

B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-177541(P2000-177541)

(22)出願日 平成12年6月13日(2000. 6. 13)

(71)出願人 000139023

株式会社リケン

東京都千代田区九段北1丁目13番5号

(72)発明者 高 云智

埼玉県熊谷市末広四丁目14番1号 株式会

社リケン熊谷事業所内

(72)発明者 国元 晃

埼玉県熊谷市末広四丁目14番1号 株式会

社リケン熊谷事業所内

(74)代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

Fターム(参考) 5H026 AA06 CC03 CC10 CX04 EE02

EE05 EE11 EE12 HH03 HH04

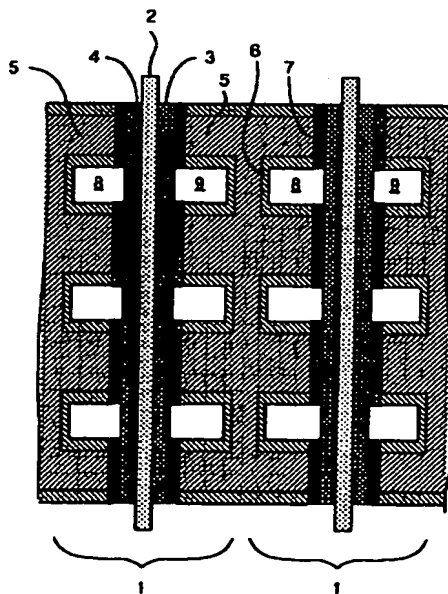
HH05

(54)【発明の名称】 燃料電池用セパレータ

(57)【要約】

【課題】 優れた耐食性を有する金属製燃料電池用セパレータを提供する。

【解決手段】 金属母材からなり、電極又は集電体との接触面及び反応ガス通気溝を有し、該接触面上には金属、酸化物、窒化物、炭化物又はカーボンを主成分とする導電性被膜が形成されており、その導電性被膜の構造又は機能が金属母材との接触界面から電極又は集電体との接触界面の間で連続的に変化している燃料電池用セパレータ。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属母材からなり、電極又は集電体との接触面及び反応ガス通気溝を有する燃料電池用セバレータにおいて、前記接触面上には金属、酸化物、窒化物、炭化物又はカーボンを主成分とする導電性被膜が形成されており、前記導電性被膜の構造又は機能が前記金属母材との接触界面から電極又は集電体との接触界面の間で連続的に変化していることを特徴とする燃料電池用セバレータ。

【請求項2】 請求項1に記載の燃料電池用セバレータにおいて、前記導電性被膜の組成が前記金属母材との接触界面から前記電極又は集電体との接触界面の間で連続的に変化していることを特徴とする燃料電池用セバレータ。

【請求項3】 請求項2に記載の燃料電池用セバレータにおいて、前記金属母材との接触界面における前記導電性被膜の組成が前記金属母材の構成元素を20重量%以上含むことを特徴とする燃料電池用セバレータ。

【請求項4】 請求項2又は3に記載の燃料電池用セバレータにおいて、前記電極又は集電体との接触界面における前記導電性被膜の組成がAu、Pt、Pd、Ir又はRhを30重量%以上含むことを特徴とする燃料電池用セバレータ。

【請求項5】 請求項1に記載の燃料電池用セバレータにおいて、前記導電性被膜の結晶構造が前記金属母材との接触界面から前記電極又は集電体との接触界面の間で連続的に変化していることを特徴とする燃料電池用セバレータ。

【請求項6】 請求項5に記載の燃料電池用セバレータにおいて、前記金属母材との接触界面における前記導電性被膜の結晶構造が非晶質構造又は準非晶質構造であり、前記電極又は集電体との接触界面における前記導電性被膜の結晶構造が結晶質構造であることを特徴とする燃料電池用セバレータ。

【請求項7】 請求項6に記載の燃料電池用セバレータにおいて、前記導電性被膜がカーボンを主成分とすることを特徴とする燃料電池用セバレータ。

【請求項8】 請求項7に記載の燃料電池用セバレータにおいて、前記金属母材との接触界面における前記導電性被膜のX線回折パターンの、 $2\theta$ で $30^\circ \sim 50^\circ$ に認められるピークの半価幅が $5.84^\circ$ 以下であることを特徴とする燃料電池用セバレータ。

【請求項9】 請求項1に記載の燃料電池用セバレータにおいて、前記導電性被膜の多孔度が前記金属母材との接触界面から前記電極又は集電体との接触界面の間で連続的に変化していることを特徴とする燃料電池用セバレータ。

【請求項10】 請求項9に記載の燃料電池用セバレータにおいて、前記金属母材との接触界面における前記導電性被膜の多孔度が5%以下であり、前記電極又は集電体

との接触界面における前記導電性被膜の多孔度が20%以上であることを特徴とする燃料電池用セバレータ。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の燃料電池用セバレータにおいて、前記導電性被膜の厚みが $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする燃料電池用セバレータ。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の燃料電池用セバレータにおいて、前記金属母材がアルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属板であり、前記反応ガス通気溝の表面にはアルマイト被膜が形成されていることを特徴とする燃料電池用セバレータ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は燃料電池用セバレータに関し、特に自動車の動力用車載燃料電池に使用できるセバレータに関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は燃料から電気へのエネルギー変換効率が高く有害物質を排出しないため、次世代の発電装置として注目されている。特に $150^\circ\text{C}$ 以下の温度領域で作動する高分子イオン交換膜型燃料電池は盛んに研究されており、数年後の実用化が見込まれている。この燃料電池は比較的低い温度で作動でき、発電の出力密度が高く、小型化が可能であるため家庭用や車載用の燃料電池として適している。

【0003】高分子イオン交換膜型燃料電池は通常、固体電解質膜の両面に燃料電極及び酸素電極（空気電極）を固定して単電池（セル）を形成し、これを燃料ガスと空気を供給する通気溝を設けた板状セバレータを介して積層することにより構成される。一般に固体電解質膜としてはスルホン酸基を有するフッ素樹脂系イオン交換膜等が用いられ、電極はカーボンブラックに撥水材PTFEと貴金属微粒子触媒を分散したもの等により形成する。水素-酸素燃料電池が作動する際には、水素ガスが酸化されて生じたプロトンが電解質中に進入し水分子と結合して $\text{H}_3\text{O}^+$ となり、正極側に移動する。正極側では通気溝から導入された酸素が水素の酸化反応により発生する電子を得て、電解質中のプロトンと結合し水となる。これらの反応過程を継続することにより電気エネルギーを連続的に取り出すことができる。この単電池の理論起電力は1.2Vであるが、実際には電極の分極、反応ガスのクロスオーバー（燃料ガスが電解質を透過して空気電極に漏れる現象）、電極及び集電体の接触抵抗による電圧降下等の原因で、出力電圧は $0.6 \sim 0.8\text{V}$ 程度である。従って、実用的な出力を得るためには、セバレータを介して数十の単電池をスタックし直列的に接続する必要がある。

【0004】前述の発電原理から解るように、電解質中には $\text{H}^+$ が多く存在するので、水又は水蒸気が多量に存在する電解質内部と電極の近傍では強酸性となる。また正極側で酸素が $\text{H}^+$ と結合して水を生成するが、電池の作動

状態によっては過酸化水素が生成する場合がある。セバレータはこのような環境下に組み込まれるので、電気伝導性及び気密性に加えて、高い化学的・電気化学的安定性(耐食性)を有することが要求される。

【0005】従来の燃料電池用セバレータの多くは黒鉛板を機械加工したものである。黒鉛セバレータは電気抵抗が低く耐食性が高い反面、機械強度が低く加工コストが高い。車載用燃料電池に用いるセバレータは高い機械強度を有し低コストで加工可能であることが要求されるので、現状の黒鉛セバレータをそのまま車載用燃料電池に適用することは困難である。近年、黒鉛粉末を樹脂と混合して射出成形し、更に高温焼成することによりセバレータを製造する方法が検討されているが、得られる焼成体の密度が低いと気密性が悪いという問題がある。このセバレータを樹脂で浸漬し炭化再焼成することによって密度を高めることは可能であるが、製造工程が煩雑になる。加えて、このように製造されたセバレータの接触電気抵抗は従来の黒鉛セバレータより数倍大きく、電池の出力電圧低下が避けられない。

【0006】黒鉛セバレータ以外に、金属からなるセバレータも検討されている。金属セバレータはバルク電気抵抗が低く、高い気密性及び機械強度を有し、加工コストの低減が容易である。また、セバレータの厚さを薄くできるので小型化が容易である。更に、アルミニウムのような低比重金属材料を用いると燃料電池を一層軽量化することができる。しかしながら、金属セバレータにおいては、母材の金属そのものが腐食しやすいという問題がある。特にアルミニウム母材は非常に腐食速度が大きいことが報告されている(R. L. Rorup, et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 393 (1995)等)。また、腐食により生成した金属イオンが電解質膜に進入すると、膜のイオン伝導性が低下し電池の性能に影響を与える恐れがある。

【0007】特開平11-162478号は、貴金属を金属セバレータの全表面にメッキすることにより、耐食性を改善する手法を開示している。この手法はセバレータ性能に関しては問題が無いが、高コスト化を招き実用的ではない。コスト低減のためには貴金属メッキ層を薄くする必要があるが、湿式メッキの際に層厚を薄くすると微細なピンホールが発生し腐食の原因となり、また乾式メッキ(蒸着、スパッタ等)では生産効率が悪く、被膜の均一性も悪化してしまう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた耐食性を有する金属製燃料電池用セバレータを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、構造又は機能が連続的に変化している導電性被膜を有する金属製燃料電池用セバレータ

は優れた耐食性を示すことを発見し、本発明に想到した。

【0010】すなわち、本発明の燃料電池用セバレータは金属母材からなり、電極又は集電体との接触面及び反応ガス通気溝を有し、電極又は集電体との接触面上には金属、酸化物、窒化物、炭化物又はカーボンを主成分とする導電性被膜が形成されており、該導電性被膜の構造又は機能が金属母材との接触界面から電極又は集電体との接触界面の間で連続的に変化していることを特徴とする。

【0011】本発明の燃料電池用セバレータの好ましい実施態様においては、例えば導電性被膜の(A)組成、(B)結晶構造、又は(C)多孔度が金属母材との接触界面から電極又は集電体との接触界面の間で連続的に変化している。

【0012】上記(A)の場合、金属母材との接触界面における導電性被膜の組成が金属母材の構成元素を20重量%以上含むのが好ましい。また、電極又は集電体との接触界面における導電性被膜の組成がAu、Pt、Pd、Ir又はRhを30重量%以上含むのが好ましい。

【0013】上記(B)の場合、金属母材との接触界面における導電性被膜の結晶構造が非晶質構造又は準非晶質構造であり、電極又は集電体との接触界面における導電性被膜の結晶構造が結晶質構造であるのが好ましい。またこの場合では導電性被膜の主成分がカーボンであるのが好ましく、金属母材との接触界面における導電性被膜のX線回折パターンの、 $2\theta$ で $30\sim 50^\circ$ に認められるピークの半価幅は $5.84^\circ$ 以下であるのが好ましい。

【0014】上記(C)の場合、金属母材との接触界面における導電性被膜の多孔度が5%以下であり、電極又は集電体との接触界面における導電性被膜の多孔度が20%以上であるのが好ましい。

【0015】導電性被膜の厚みは $0.5\sim 30\mu\text{m}$ であるのが好ましい。また、上記金属母材はアルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属板であるのが好ましく、その場合は上記反応ガス通気溝の表面にアルマイト被膜を形成するのが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の燃料電池用セバレータは金属母材からなり、電極又は集電体との接触面及び反応ガス通気溝を有する。セバレータの電極又は集電体との接触面上には導電性被膜を形成する。本発明のセバレータは様々な燃料電池に使用でき、特に自動車の動力用車載燃料電池に好適に利用できる。以下、本発明の燃料電池用セバレータを図面を用いて詳述するが、本発明はそれらに限定されず本発明の趣旨を変更しない限り種々の変更を加えることができる。

【0017】図1は本発明の燃料電池用セバレータを含む燃料電池の一例を示す部分概略図である。図1の燃料電池は固体電解質2とその両側に設けられたアノード3

及びカソード4からなる単電池1を、セパレータ5を介して積層して構成されている。積層の両端は外部回路

(図示せず)に接続する。電極とセパレータとの間には集電体を設置してもよい。以下、本発明のセパレータの各構成要素について説明する。

#### 【0018】[1]金属母材

本発明ではセパレータ母材として金属母材を用いる。金属母材としては炭素鋼板、SUS鋼板等の一般的な金属板を用いてよい。セパレータを自動車の車載燃料電池に適用する場合は、金属母材としてアルミニウム、チタニウム、マグネシウム等の軽量で比強度が高い金属又はその合金からなる金属板を用いるのが好ましい。中でも、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属板が特に好ましい。反応ガスのクロスオーバー（燃料ガスが電解質を透過して空気電極に漏れる現象）を防ぐために、貫通孔等の欠陥の無い金属板を使用するのが好ましい。金属母材の厚さは特に限定されないが、車載燃料電池に用いる場合は0.5〜3mmとするのが好ましい。

#### 【0019】[2]電極又は集電体との接触面

本発明のセパレータは電極又は集電体との接触面を有する。該接触面の形状は、燃料電池の電極又は一次集電体のカーボンペーパー、カーボンクロス等と接触するために適した形状であればよく、図面により限定されない。

【0020】図1に示すように、セパレータ母材の電極又は集電体との接触面上には導電性被膜7を形成する。導電性被膜は該接触面のみに形成してもよく、セパレータ母材の全表面に形成してもよい。導電性被膜は金属、酸化物、窒化物、炭化物又はカーボンを主成分とする。これらの材料を含む混合物を使用してもよい。これらは導電性を有する材料であればよく特に限定されない。導電性被膜の材料として使用可能な酸化物としてはITO、ZnO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が挙げられる。炭化物としては炭化ケイ素、炭化ニオブ、炭化タングステン等が使用できる。炭化物導電性被膜は接触抵抗が小さく良好な耐食性及び耐酸化性を有するので、セパレータの保護膜としても作用する。カーボンとしてはCVDによる黒鉛膜、DLC膜（ダイヤモンドライクカーボン膜）等が使用できる。また黒鉛粉に撥水剤を添加したものを塗布してもよい。電極がカーボンブラックに微量のPtを添加したもの等からなる場合、カーボン被膜を用いると接触なじみが良い。

【0021】本発明においては、上記導電性被膜の構造又は機能が金属母材との接触界面から電極又は集電体との接触界面の間で連続的に変化している。即ち、本発明のセパレータにおいては、導電性被膜の組成、結晶構造、多孔度等を金属母材側と電極（集電体）側の間で変化させることにより耐食性、導電性等の機能を変化させる。本発明という「連続的な変化」には、一部に段階的な変化を含む準連続的な変化も含まれる。組成等の構成が連続的に変化した被膜を形成すると、一層ごとに積層する方式と異なり層間の隙間や腐食等が発生しにくい。

【0022】導電性被膜の膜厚は0.5〜30μmとするのが好ましく、1〜20μmとするのがより好ましい。膜厚が0.5μmより小さいと金属母材の耐食性が不十分となり、30μmより大きいと被膜が剥離しやすくなるため好ましくない。以下、本発明によるセパレータの好ましい実施態様として、導電性被膜の(A)組成、(B)結晶構造、又は(C)多孔度が金属母材との接触界面から電極又は集電体との接触界面の間で変化している例を詳細に説明する。

#### 【0023】(A)組成

金属材料同士又は導電性材料同士を接触させると電気抵抗が生じる。この電気抵抗は各材料のバルク抵抗と接触界面の接触抵抗を含む。殆どの導電性材料においては、バルク電気抵抗はあまり高くなく接触界面の電気抵抗が高い。このことは導電性材料の表面に酸化層が常に存在すること、異なる材料の表面エネルギーによって電位障壁が生成すること、表面組成がバルクと異なること等に由来する。

【0024】本発明では、図2に例として示すように導電性被膜7を金属母材との接触界面側の最下部7a、中間部7b〜7e、及び電極との接触界面側の最上部7fにより構成してよい。最下部7a及びその近傍は耐食性に優れた材料Aを主成分とするのが好ましく、最上部7f及びその近傍は接触抵抗が低い材料Bを主成分とするのが好ましい。材料Aの接触抵抗は高くてもよい。また、最下部7a及びその近傍はセパレータ母材との密着性がよい緻密な材料により形成するのが、ピンホールや表面欠陥による母材の腐食を大幅に低減でき、好ましい。このように、本発明のセパレータに形成する導電性被膜の組成は目的に応じて様々な材料から適宜選択できるので、耐食性向上と接触抵抗低減を両立することができる。なお、図2中では各部7a〜7fが段階的に積層されたように模式的に示すが、これらは実際にはその組成が金属母材側から電極又は集電体側の間で連続的に変化している単一の被膜である。以下、導電性被膜の金属母材と接する部分を「最下部」、電極又は集電体と接する部分を「最上部」と称するが、これらは段階的に積層された層を表すものではなく、連続的に構造又は機能が変化した単一の被膜中の一部分を表す。

【0025】前述のように、金属母材に白金族貴金属被膜をメッキして耐食性を改善する方法が知られている。この方法においてコストを抑えるためには白金族貴金属被膜を薄くする必要があるが、一般に貴金属メッキ層を薄くするとピンホールの発生等によって十分な耐食性が得られない。即ち、母材表面が貴金属被膜により完全に被覆されれば貴金属の化学安定性により母材の腐食は抑えられるが、被膜にピンホールや欠陥等があると、母材と被膜の電極電位差が大きく貴金属の触媒活性が高いために還元反応が非常に進行しやすく、セパレータの腐食が避けられない。本発明では、最上部の主成分を貴金属とし、該最上部と金属母材との間の部分の主成分を耐食

性に優れた材料とすることにより、金属母材と貴金属被膜の電気化学的電極電位差を緩和し腐食速度を低減できる。その結果、ピンホール又は表面欠陥による母材の腐食を大幅に低減することができる。つまり本発明では、単に物理的に隔離することにより腐食を抑制するのみならず、電気化学的に耐食性を向上させることができる。

【0026】上記最下部及びその近傍は、Pd、Ru、Ag、Zr、Cr、B、Ni、Ti及びSnからなる群から選ばれる金属又はその合金、酸化物若しくは窒化物、炭化物、或いはカーボンを主成分とするのが好ましい。このような材料を用いることにより被膜コストを大幅に低減できる。また、最下部の組成は金属母材の構成元素を20重量%以上含むのが好ましく、30重量%以上含むのがより好ましい。これにより導電性被膜の剥離を抑制することができ、セバレータ電極接触面の耐食性の向上及び低コスト化が可能となる。

【0027】一方、上記最上部及びその近傍は、電極との接触抵抗が低く耐食性に優れた材料を主成分とするのがより好ましい。そのような材料としては、Au、Pt、Pd、Ir、Ru、Rh及びAgからなる群から選ばれる金属若しくはその合金、炭化物、カーボン等が挙げられる。最上部の組成はAu、Pt、Pd、Ir又はRhを20重量%以上含むのが好ましく、30重量%以上含むのが特に好ましい。

【0028】導電性被膜の組成が金属母材との接触界面から電極又は集電体との接触界面の間で連続的に変化しているセバレータは、例えば2種以上の被膜組成を含む溶液中に金属母材を浸漬し、2種以上の析出電解電圧をサイクリックに印加しデューティ比を変えながら湿式電解メッキすることで作成できる。またドライプロセスとしては、膜組成のソース（例えばスパッタリングではターゲット）からの蒸発量の比率を連続的に変える方法等が適用できる。

【0029】導電性被膜の組成が連続的に変化しているセバレータの特に好ましい実施態様においては、金属母材がアルミニウムからなり、導電性被膜の最下部のAl含有率が30重量%以上であり、最上部のAu含有率が30重量%以上である。このような燃料電池用セバレータによれば、電池セルを小型化及び軽量化でき、加えて電極接触抵抗の大幅な低減、耐食性の向上及び低コスト化が可能となる。

#### 【0030】(B)結晶構造

導電性被膜の結晶構造を金属母材との接触界面から電極又は集電体との接触界面の間で連続的に変化させる場合、金属母材との接触界面における導電性被膜の結晶構造を非晶質構造又は準非晶質構造とし、電極又は集電体との接触界面における導電性被膜の結晶構造を結晶質構造とするのが好ましい。なお、本発明では「準非晶質」とはX線回折パターンにおいて明確な結晶ピークを持たないが、幾つかのブロードな回折ピークが得られるものを意味する。また、この場合は導電性被膜の主成分がカ

ーボンであるのが好ましい。例えば、最下部及びその近傍は緻密で導電性がやや低い準非晶質の硬質カーボンにより形成し、順次結晶性を増し、最上部及びその近傍では結晶質黒鉛カーボンとすればよい。このとき、カーボン導電性被膜最下部のX線回折パターンの、 $2\theta$ で $30\sim 50^\circ$ に認められるピークの半価幅は $5.84^\circ$ 以下であるのが好ましい。即ち、非晶質又は準非晶質の硬質カーボンにより耐食性を確保し、最上部を結晶質黒鉛カーボンとすることで電極との接触抵抗を低減することができる。

【0031】このような導電性被膜は、プラズマCVD等の気相反応の成膜条件を調整することにより形成できる。

#### 【0032】(C)多孔度

導電性被膜の多孔度を金属母材との接触界面から電極又は集電体との接触界面の間で連続的に変化させることによっても、大きな効果が得られる。即ち、膜欠陥の影響を避けるために導電性被膜の膜厚を大きくすると膜歪みにより膜の剥離やクラック等が生じやすいが、金属板近傍では導電性被膜を緻密な構造とし順次多孔質とすることで、膜中に層間界面を生ずること無く膜歪みを抑制することができる。

【0033】金属母材との接触界面における導電性被膜の多孔度を5%以下とし、電極又は集電体との接触界面における導電性被膜の多孔度を20%以上とすると、膜の歪みからくる膜剥離やクラックの発生を大幅に低減することが可能となり、好ましい。

【0034】このような導電性被膜は、スパッタリング等の成膜条件を調整することにより形成できる。

#### 【0035】[3]反応ガス通気溝

図1に示すように、本発明の燃料電池用セバレータ5は反応ガス通気溝8及び9を有する。通常、反応ガス通気溝9とアノード3により形成される通路には燃料ガスが供給され、反応ガス通気溝8とカソード4により形成される通路には酸化剤ガスが供給される。反応ガス通気溝は機械加工、プレス、精密鑄造、化学研磨（エッチング）、電解研磨等の方法により所定パターンに形成すればよい。反応ガス通気溝の形状は図中ではコ字型としたが、電極に接する部分に反応ガス用通路が形成できる形状であれば特に限定されず、反応ガス通気抵抗が小さく、且つ発電効率が高くなるように設定するのが好ましい。通常、各反応ガス通気溝の深さは $0.2\sim 2\text{mm}$ とするのが好ましく、幅は $0.5\sim 5\text{mm}$ とするのが好ましい。

【0036】図1に示すように、セバレータの耐食性及び耐酸化性を向上させるために、反応ガス通気溝8及び9の表面には通気溝保護膜6を形成するのが好ましい。導電性被膜の上記最下部をセバレータの全面に形成し、通気溝保護膜としてもよい。通気溝保護膜は金属母材を酸化したり、耐食性物質を湿式メッキ法、溶射法、スパッタリング法、イオンブレーティング法、CVD法等により積層して形成できる。通気溝保護膜の膜厚は $0.5\sim 20$

μmとするのが好ましい。

【0037】金属母材としてアルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属板を用いる場合には、上記反応ガス通気溝の表面に通気溝保護膜として化学的及び物理的に安定なアルマイト被膜を形成するのが好ましい。アルマイト被膜は陽極酸化法等により形成でき、例えば電解液としてシュウ酸、硫酸、クロム酸等の水溶液を用いて電解することにより、γ-アルミナ被膜を母材表面に形成すればよい。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0039】実施例1

表1に示す各セバレータ母材(1mm×150mm×150mm)に、プレス加工により深さ1.0mm及び幅3.0mmの反応ガス通気溝を形成した。次にこれを脱脂・洗浄し、前処理等の工程を経た後、電解電圧及び電解パルスのデューティ比を調整しながら電解メッキすることにより、Au/Niの重量比を0/100(最下部)から100/0(最上部)に連続的に変化したAu-Ni傾斜組成被膜を形成し、本発明のセバレータを作成した。Au-Ni傾斜組成被膜の厚みは約5μmであった。なお、本実施例においてはセバレータのガス通気溝内面にも同様にAu-Ni傾斜組成被膜を形成した。

【0040】100重量部のカーボンブラックに15重量部のPtペースト(Pt:90重量%)を添加し、更に15重量部\*

\*のテフロン(登録商標)粒子(平均粒径:0.2μm)を攪水剤として添加して電極用ペーストを調製した。この電極用ペーストをプロトン伝導性高分子固体電解質膜(Nafion)に塗布し乾燥した。これをカーボンクロスで挟み、更に2枚の上記セバレータで挟み込んで、本発明のセバレータを含む燃料電池(単電池)1a及び1bをそれぞれ作製した。セバレータの締め付け圧力は10kg/cm<sup>2</sup>とした。

【0041】上記Au-Ni傾斜組成被膜に換えて、重量比Au/Niがそれぞれ0/100、25/75、50/50、75/25、100/0のAu-Ni層を母材側から順に積層したAu-Ni積層被膜を形成したこと以外は上記燃料電池1a及び1bと同様に、比較用の燃料電池1a'及び1b'を作製した。また、従来の黒鉛セバレータ(導電性被膜なし)を用いた比較用燃料電池1c'も同様に作製した。

【0042】得られた燃料電池に対して、アノード側の反応ガス通気溝に加湿した模擬燃料ガス(70%H<sub>2</sub>、15%CO<sub>2</sub>、15%H<sub>2</sub>O)を供給し、カソード側通気溝に酸化剤として空気を供給して発電性能安定性を評価した。本実施例では燃料電池セルを2時間作動後1時間停止するサイクルで駆動し、評価は約25日間行った。各燃料電池のセバレータ母材、導電性被膜の種類、初期発電電圧、25日間作動後の発電電圧、及び25日間作動後のセバレータ電極接触面の耐腐食状況を表1に併せて示す。

【0043】

【表1】

燃料電池	セバレータ母材	導電性被膜	初期 発電電圧 (V)	25日後の 発電電圧 (V)	電極接触面 耐腐食状況
1a	ステンレス(SUS304)	Au-Ni傾斜組成被膜	0.82	0.78	剥離・腐食なし
1b	アルミニウム	Au-Ni傾斜組成被膜	0.82	0.77	剥離・腐食なし
1a'	ステンレス(SUS304)	Au-Ni積層被膜	0.81	0.69	一部膜の剥離あり 腐食若干あり
1b'	アルミニウム	Au-Ni積層被膜	0.82	0.62	一部膜の剥離あり 腐食あり
1c'	黒鉛	—	0.84	0.79	—

【0044】表1より、組成の異なる層を積層した導電性被膜を有するセバレータ(燃料電池1a'及び1b')には腐食や膜の剥離がみられたのに対して、導電性被膜の組成を連続的に変化した本発明のセバレータは良好な耐食性を示し、該セバレータを用いた燃料電池1a及び1bは、従来の黒鉛セバレータを用いた燃料電池1c'と同等の優れた発電性能を有することがわかる。

#### 【0045】実施例2

純度99.6%のアルミニウム金属板(1mm×150mm×150mm)に、プレス加工により深さ1.0mm及び幅3.0mmの反応ガス通気溝を形成した。これをシュウ酸水溶液中、陽極酸化し、次いで沸騰水に30分間浸漬し、乾燥して母材表面に通気溝保護膜として膜厚12μmのアルマイト被膜を形成した。次にセバレータの電極接触面の平坦度を向上

させるために、電極接触面をラッピング研磨し、洗浄した。この工程により電極接触面上に形成された絶縁性アルマイト被膜は除去された。続いて、上記燃料電池1a及び1bに用いたセバレータの場合と同様の方法により電極接触面のみに表2に示す導電性被膜を形成し、本発明のセバレータをそれぞれ作製した。ただし、炭化物、酸化物又はカーボンを用いた場合は、ターゲットを用いたRFスパッタリング法により導電性被膜を形成した。なお、表2中で例えば「最下部: Ni、最上部: Au」と示す場合は、導電性被膜のアルミニウム母材に接する部分の組成がNiであり、電極接触界面に近づくにつれてNiの組成比が連続的に減少し、同時にAuの組成比が連続的に増加し、電極に接する部分では被膜の組成がAuであることを表す。得られた本発明のセバレータを用いて、上記実施

例1と同様に燃料電池2a~2pを作製した。

【0046】得られた燃料電池2a~2pの発電性能安定性を上記実施例1と同様に評価した。ただし、評価は14日間行った。各燃料電池の最下部の組成、最上部の組成、\*

\* 初期発電電圧、14日間作動後の発電電圧、及び14日間作動後のセバレータの耐腐食状況を表2に併せて示す。

【0047】

【表2】

燃料電池	最下部	最上部	初期発電電圧(V)	14日後の発電電圧(V)	耐腐食状況
2a	Bi	Au	0.81	0.79	腐食なし
2b	Bi	Pt	0.84	0.77	腐食なし
2c	Bi	Pd	0.81	0.78	腐食なし
2d	Bi	Ir	0.82	0.77	腐食なし
2e	Bi	Rh	0.82	0.80	腐食なし
2f	Cr	Au	0.84	0.79	腐食なし
2g	Cr	Pt	0.81	0.77	腐食なし
2h	Cr	Ir	0.82	0.78	腐食なし
2i	Cr	Rh	0.79	0.75	腐食なし
2j	Ag	Au	0.84	0.80	腐食なし
2k	Ag	Pt	0.81	0.78	腐食なし
2l	Ag	Ir	0.82	0.78	腐食なし
2m	Ag	Rh	0.80	0.78	腐食なし
2n	SiC	カーボン	0.78	0.72	腐食なし
2o	SnO <sub>2</sub>	ITO	0.75	0.71	腐食なし
2p	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ITO	0.74	0.71	腐食なし

【0048】表2より、セバレータ母材としてアルミニウム金属板を用いた場合にも本発明のセバレータは優れた耐食性を示し、該セバレータを用いた燃料電池は高い発電性能を有することがわかる。

#### 【0049】実施例3

表3に示す最下部におけるAl含有率及び最上部におけるAu含有率を有するAl-Auからなる導電性被膜を形成したこと以外は上記実施例2と同様に、本発明のセバレータを含む燃料電池3a~3pをそれぞれ作製した。ただし、Al-Au導電性被膜はAlターゲットとAuターゲットの2元同時RFスパッタリングにより形成した。このとき、個々のターゲットの成膜パワー及びT/S距離を変えることで、

組成が連続的に変化するように制御した。スパッタガスとしては純アルゴンガスを用いた。形成された導電性被膜の組成は、別基板に同時に成膜した被膜を溶解し、プラズマ発光分光分析により決定した。

【0050】得られた燃料電池3a~3pの発電性能安定性を上記実施例1と同様に評価した。ただし、評価は15日間行った。各燃料電池の、導電性被膜最下部のAl含有率、最上部のAu含有率、初期発電電圧、15日間作動後の発電電圧、及び15日間作動後のセバレータの耐腐食状況を表3に併せて示す。

【0051】

【表3】



燃料電池	最下部の Al含有率(%)	最上部の Au含有率(%)	初期 発電電圧 (V)	15日後の 発電電圧 (V)	耐腐食状況
3a	0	100	0.79	0.65	剥離・腐食あり
3b	3.72	100	0.82	0.83	剥離・腐食あり
3c	8.67	100	0.83	0.65	剥離・腐食あり
3d	16.81	100	0.80	0.73	剥離・腐食若干あり
3e	22.53	100	0.82	0.75	剥離・腐食若干あり
3f	28.90	100	0.81	0.74	剥離・腐食なし
3g	37.64	100	0.79	0.77	剥離・腐食なし
3h	48.91	100	0.83	0.78	剥離・腐食なし
3i	100	100	0.84	0.81	剥離・腐食なし
3j	100	78.49	0.81	0.77	剥離・腐食なし
3k	100	53.88	0.81	0.79	剥離・腐食なし
3l	100	45.62	0.80	0.78	剥離・腐食なし
3m	100	38.75	0.79	0.74	剥離・腐食なし
3n	100	29.48	0.84	0.75	剥離・腐食なし
3o	100	19.48	0.81	0.59	剥離・腐食若干あり
3p	100	11.81	0.80	0.58	剥離・腐食若干あり

【0052】表3より、母材としてアルミニウム金属板を用いた本発明のセバレータにおいては、導電性被膜の最下部のAl含有率が好ましくは16.81重量%以上、より好ましくは28.90重量%以上であると、良好な密着性が得られることがわかる。また、最上部のAu含有率は29.48重量%以上とすると、良好な発電性能安定性が得られ非常に好ましいことがわかる。

#### 【0053】実施例4

表4に示す多孔度を有するPt-Ir(30重量%)導電性被膜を上記実施例3と同様にRFスパッタリング法により形成したこと以外は上記実施例2と同様に、本発明のセバレータを含む燃料電池4a~4d及び比較用の燃料電池4a'をそれぞれ作製した。ただし、例えば表4中「0~45%」と示す場合(燃料電池4a)は、Pt-Ir導電性被膜の最下

部を多孔度0%とし、スパッタガス圧と温度を調節することにより多孔度を連続的に変化させ、最上部を多孔度45%としたことを表す。比較用の燃料電池4a'に用いたセバレータでは、Pt-Ir導電性被膜最下部の多孔度を23%に一定とした。

【0054】得られた燃料電池4a~4d及び4a'の発電性能安定性を上記実施例1と同様に評価した。ただし、評価は14日間行った。各燃料電池のセバレータに形成した導電性被膜の組成、導電性被膜の多孔度、初期発電電圧、14日間作動後の発電電圧、及び14日間作動後のセバレータの耐腐食状況を表4に併せて示す。

#### 【0055】

#### 【表4】

燃料電池	導電性被膜	多孔度	初期 発電電圧(V)	14日後の 発電電圧(V)	耐腐食状況
4a	Pt-Ir(30wt%)	0~45%	0.84	0.82	剥離・腐食なし
4b	Pt-Ir(30wt%)	0~40%	0.81	0.79	剥離・腐食なし
4c	Pt-Ir(30wt%)	0~30%	0.81	0.79	剥離・腐食なし
4d	Pt-Ir(30wt%)	0~20%	0.79	0.78	剥離・腐食なし
4a'	Pt-Ir(30wt%)	23%	0.79	0.62	全面腐食あり

【0056】表4より、導電性被膜の多孔度を連続的に変化させた本発明のセバレータは優れた耐食性を示し、該セバレータを用いた燃料電池4a~4dは高い発電性能を有することがわかる。

#### 【0057】実施例5

導電性被膜として、表5に示す結晶構造を有するカーボン被膜を形成したこと以外は上記実施例2と同様に、本発明のセバレータを含む燃料電池5a並びに比較用燃料電池5a'及び5b'をそれぞれ作製した。ただし、カーボン被膜はプラズマCVD装置を使用し、カーボン源としてCH<sub>4</sub>を用いて形成した。なお、燃料電池4aに用いた本発明のセ

バレータにおいては、導電性被膜の最下部は導電性には劣るが緻密で硬質の準非晶質構造とし、その結晶構造を連続的に変化させ、最上部は導電性の高い結晶質黒鉛カーボン膜とした。

【0058】得られた燃料電池5a、5a'及び5b'の発電性能安定性を上記実施例1と同様に評価した。ただし、評価は25日間行った。各燃料電池の、カーボン導電性被膜の結晶構造、初期発電電圧、25日間作動後の発電電圧、及び25日間作動後のセバレータの電極接触面耐腐食状況を表5に併せて示す。

#### 【0059】

【表5】

燃料電池	カーボン被膜の 結晶構造	初期 発電電圧(V)	25日後の 発電電圧(V)	電極接触面の耐腐食状況
5a	傾斜結晶構造	0.02	0.00	剥離・腐食なし
5a'	非晶質構造	0.01	0.13	剥離・腐食なし
5b'	黒鉛結晶構造	0.01	0.42	剥離・腐食あり

【0060】表5より、緻密な非晶質カーボン膜を形成したセバレータを含む燃料電池5a'ではカーボン被膜の導電性が低いために発電性能が悪化しており、黒鉛結晶構造を持つカーボン被膜を形成したセバレータ（燃料電池5b'）は膜強度と密度が低いために母材の腐食が発生しているのに対し、カーボン導電性被膜の結晶構造を準非晶質構造から結晶質構造に変化させた本発明のセバレータは優れた耐食性を示し、該セバレータを用いた燃料電池5aは高い発電性能を有することがわかる。

【0061】本実施例で得た非晶質カーボン被膜と黒鉛結晶（Graphite）被膜のX線回折パターンを図3に示す。2θで26〜27°付近にみられる黒鉛結晶構造カーボン膜の（003）面の回折ピークに比べ、非晶質カーボン膜の回折ピーク（2θで40°近傍）は非常にブロードである。従って、結晶性の低いカーボン被膜は電子伝導度が低いので、導電性被膜として用いるためには適度な結晶性を持つ（即ち適度な電子伝導性を有する）ことが必要である。上記燃料電池5aに用いた本発明のセバレータにおいては、最下部に適度な電子伝導性を持つ硬質カーボン膜を形成し、最上部に近づくにつれ電極との接触抵抗\*

\* 抗が極めて小さい黒鉛結晶構造膜に連続的に変化させることで、良好な耐食性と電極接触抵抗の低減が共に可能となった。

#### 【0062】実施例6

プラズマ成膜条件を調節することにより導電性被膜最下部の結晶構造を変え、膜厚約6μmのカーボン導電性被膜を形成したこと以外は上記燃料電池5aの場合と同様に、本発明のセバレータを含む燃料電池6a〜6fをそれぞれ作製した。ここで、各燃料電池に用いたセバレータの導電性被膜最下部の結晶性は、表6に示す粉末X線回折（Cu-Kα）により得られた回折ピークの半価幅により評価した。

【0063】得られた燃料電池6a〜6fの発電性能安定性を上記実施例1と同様に評価した。ただし、評価は25日間行った。各燃料電池の、導電性被膜最下部の粉末X線回折ピークの半価幅、初期発電電圧、25日間作動後の発電電圧、及び25日間作動後のセバレータの電極接触面耐腐食状況を表6に併せて示す。

#### 【0064】

【表6】

燃料電池	半価幅	初期発電電圧(V)	25日後の発電電圧(V)	電極接触面の耐腐食状況
6a	6.75°	0.12	0.10	剥離・腐食なし
6b	6.12°	0.18	0.17	剥離・腐食なし
6c	5.84°	0.59	0.46	剥離・腐食なし
6d	5.25°	0.72	0.70	剥離・腐食なし
6e	4.97°	0.81	0.79	剥離・腐食なし
6f	4.50°	0.83	0.81	剥離・腐食なし

【0065】表6より、結晶構造が連続的に変化しているカーボン導電性被膜を形成する場合は、導電性被膜最下部の粉末X線回折ピークの半価幅が5.84°以下であるのが好ましく、5.25°以下であるのがより好ましいことがわかる。

#### 【0066】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の燃料電池用セバレータは金属板を母材として用いるため、従来の黒鉛セバレータに比べ非常に軽量であり、量産性が高く加工コストを低減できる。加えて本発明においては、電極又は集電体との接触面上に金属母材との接触界面から電極又は集電体との接触界面の間で構造又は機能が連続的に変化している導電性被膜を形成することにより、低コストで優れた耐食性を有するセバレータを得ることができる。本発明のセバレータを用いた燃料電池は高い発電性能安定性を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例による燃料電池用セバレータを含む燃料電池の一例を示す部分概略図である。

【図2】 本発明の他の実施例による燃料電池用セバレータを示す概略図、及びその導電性被膜の構造を示す部分拡大図である。

【図3】 本発明のセバレータの導電性被膜として使用できるカーボン被膜のX線回折パターンの例を示す模式図である。

#### 【符号の説明】

- 1・・・単電池
- 2・・・固体電解質
- 3・・・アノード
- 4・・・カソード
- 5・・・セバレータ
- 6・・・通気溝保護膜

7・・・導電性被膜

7a・・・最下部

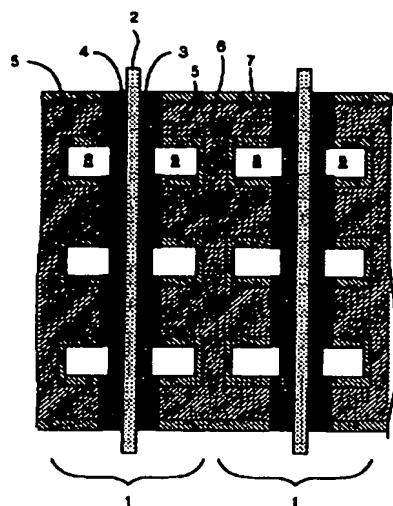
7b、7c、7d、7e・・・中間部

\* 7f・・・最上部

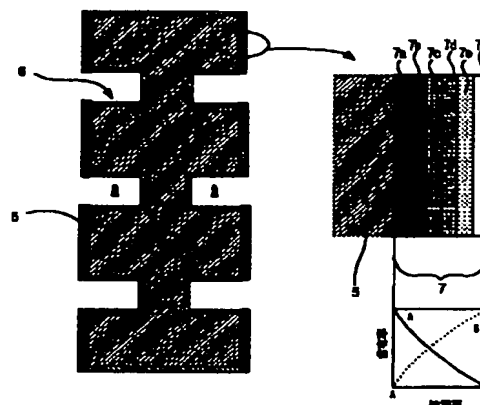
8、9・・・反応ガス通気溝

\*

【図1】



【図2】



【図3】

